

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 64-090154

(43)Date of publication of application : 06.04.1989

(51)Int.Cl.

C07C 69/76  
B01J 31/22  
C07C 67/343  
// C07B 61/00

(21)Application number : 62-244651

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 29.09.1987

(72)Inventor : SHIOTANI AKINORI  
FUJIMOTO MIKIO**(54) PRODUCTION OF BIPHENYLTETRACARBOXYLIC ACID TETRAESTER****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the title compound which is used to produce biphenyltetracarboxylic dianhydride readily in high yield with industrial advantage by effecting oxidative coupling of o-phthalic diester in the presence of a specific catalyst.

**CONSTITUTION:** Using a catalyst containing a palladium chelate salt, which is formed by allowing a palladium salt obtained by treating Pd with an acid together with a support such as silica, activated carbon or alumina, to react with a basic divalent ligand such as 1,10-phenanthroline, oxidative coupling reaction of o-phthalic acid diester is carried out in the absence of a solvent, at 50W300°C under normal to 300 atmospheric pressure, as a gas containing molecular oxygen is bubbled to give the subject compound. The coexistence of the support in the reaction mixture facilitates the efficient separation and recovery of Pd as a catalyst component, and regeneration to the catalyst and they are circulated in the course of the reaction, recovery, regeneration.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-90154

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)4月6日

C 07 C 69/76

B 01 J 31/22

C 07 C 67/343

// C 07 B 61/00

3 0 0

A-6917-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルの製造方法

⑯ 特 願 昭62-244651

⑰ 出 願 昭62(1987)9月29日

⑱ 発 明 者 塩 谷 陽 則 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
研究所内

⑲ 発 明 者 藤 本 幹 夫 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
研究所内

⑳ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

㉑ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

明 細 書

1. 発明の名称

ビフェニルテトラカルボン酸  
テトラエステルの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. パラジウムを担体とともに酸で処理して得られるパラジウム塩と塩基性二座配位子とを反応させて生成するパラジウムキレート塩を含む触媒を使用することを特徴とするビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルの製造方法。

2. 担体が、シリカ、活性炭もしくは、アルミナであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルの製造方法。

3. 塩基性二座配位子が、1,10-フェナントロリンまたは2,2'-ビピリジンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルの製造方法。

4. パラジウムキレート塩を含む触媒を使用し

て、反応系に担体が共存する状態にて、分子状酸素を含む気体を反応系に供給しながら、o-フタル酸ジエステルを酸化カップリングさせる第一工程、

上記酸化カップリング反応終了後の反応液中から触媒成分のパラジウムを還元して、上記担体とともに回収する第二工程、

第二工程にて回収したパラジウムを担体とともに酸で処理して得られるパラジウム塩と塩基性二座配位子とを反応させて、担体が共存する状態にてパラジウムキレート塩を生成させる第三工程、および、

第三工程にて生成したパラジウムキレート塩を上記第一工程と同様にして、o-フタル酸ジエステルの酸化カップリングに用いることを特徴とするビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルの製造方法。

5. 触媒成分のパラジウムを担体と共存させた状態にて、上記第三工程から第一工程に循環して使用することを特徴とする特許請求の範囲第4項

記載のビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルの製造方法。

6. 担体が、シリカ、活性炭もしくは、アルミナであることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載のビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルの製造方法。

7. 上記第三工程で、担体と共存しているパラジウムを処理する酸が、硝酸または亜硝酸であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載のビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルの製造方法。

8. 塩基性二座配位子が、1, 10-フェナントロリンまたは2, 2'-ビピリジンであることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載のビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルの製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔発明の分野〕

本発明は、ビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルの改良された製造方法に関するものである。

液からパラジウムを効率よく分離回収することが困難であるという問題点があった。

特公昭53-20009号公報には、上記反応液からパラジウムを分離回収し、触媒として再利用する方法が開示されているが、還元された金属パラジウムが微粒子となって反応液中に懸濁する傾向があるために回収方法としてなお不充分であり、さらに、回収された金属パラジウムからパラジウムの有機酸塩を得るためには複雑な操作を必要とする。

一方、有機反応の触媒として担体付パラジウムを使用することが広く知られている。しかしながら、本発明者の研究によると、通常の担体付パラジウムあるいは上記酸化カップリング反応液に担体を存在させた状態にて還元したパラジウムを上記酸化カップリング反応に使用しても、反応系に担体が共存している状態においては、上述の酸化カップリング反応の触媒として有効に作用しないことが判明した。

る。

#### 〔発明の背景〕

二価パラジウム塩を含む触媒の存在下に反応系に酸素を含む気体を供給しながら芳香族化合物を酸化カップリング（二量化）させてビフェニル化合物を製造することは公知である。

例えば、特公昭48-1054号公報にはパラジウム塩を含む触媒を使用して芳香族化合物を二量化する方法が開示されており、特公昭60-33379号公報には、パラジウム塩、塩基性二座配位子、および銅塩の組合せからなる触媒を用いて、*o*-フタル酸ジメチルを二量化して3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸テトラメチルを選択的に得る方法が開示されている。

上述の方法はいずれもパラジウムを有機塩の形で使用するものである。触媒成分となるパラジウムは高価であるため反応後に回収し再使用されることが一般的であるが、上述の方法を用いた場合には、上記酸化カップリング反応終了後の反応

#### 〔発明の目的〕

本発明は、担体が共存する状態にてパラジウム塩を含む触媒を使用して、*o*-フタル酸ジエステルの酸化カップリング反応を行う、ビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルの改良された製造方法を提供することを目的とする。

#### 〔発明の要旨〕

本発明は、パラジウムをその担体とともに酸で処理して得られるパラジウム塩と塩基性二座配位子とを反応させて生成するパラジウムキレート塩を含む触媒を使用することを特徴とするビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルの製造方法にある。

さらに本発明は、パラジウムキレート塩を含む触媒を使用して、反応系に担体が共存する状態にて、分子状酸素を含む気体を反応系に供給しながら、*o*-フタル酸ジエステルを酸化カップリングさせる第一工程、

上記酸化カップリング反応終了後の反応液中から触媒成分のパラジウムを還元して、上記担体と

ともに回収する第二工程。

第二工程にて回収したパラジウムを担体とともに酸で処理して得られるパラジウム塩と塩基性二座配位子とを反応させて、担体が共存する状態にてパラジウムキレート塩を生成させる第三工程、および、

第三工程にて生成したパラジウムキレート塩を上記第一工程と同様にして、 $\alpha$ -ナフタル酸ジエステルの酸化カップリングに用いることを特徴とするビスフェニルテトラカルボン酸テトラエステルの製造方法にもある。

#### [発明の詳細な記述]

本発明の方法においては、担体と共存する状態にあるパラジウムを酸で処理してパラジウム塩の酸溶液とし、該パラジウム塩と塩基性二座配位子とから生成するパラジウムキレート塩を得たのち、該パラジウムキレート塩を含む触媒を使用して担体が共存する状態のままで $\alpha$ -ナフタル酸ジエステルの酸化カップリングさせ、ビスフェニルテトラカルボン酸テトラエステルを製造する。

上記担体とともに回収したパラジウムなどを好適に挙げることができる。

上記の市販の担体付パラジウムとしては、たとえば、日本エンゲルハルド製5%-パラジウム/シリカ、同5%-パラジウム/活性炭、および同5%-パラジウム/アルミナなどを挙げることができる。

上述の担体と共存する状態にあるパラジウムをその担体とともに酸で処理することにより、パラジウム塩の酸溶液を得る。上記の酸としては、硝酸または、亜硝酸を好適に用いることができる。本発明に使用できる硝酸としては、濃硝酸及び発煙硝酸を挙げることができる。硝酸を用いる場合には、無溶媒で溶解処理を行なうことができる。また、上記の酸として、亜硝酸を用いる場合、亜硝酸は不安定で稀薄溶液としてしか存在できないので、酢酸を溶媒として、亜硝酸エステルを使用する。亜硝酸エステルとしては、亜硝酸メチル、亜硝酸エチル、亜硝酸ブチル、亜硝酸アミルなどを挙げることができるが、亜硝酸ブチルが好まし

上記担体と共存する状態にあるパラジウムは、単に担体とパラジウムとの混合物であってもよく、担体に支持されたパラジウム（以下、担体付パラジウムと記載することもある）であってもよい。このようなパラジウムとしては、パラジウム塩を含む触媒を用いて $\alpha$ -ナフタル酸ジエステルの酸化カップリングを行なった反応液に、担体を存在させた状態でパラジウムを還元して担体とともに回収したパラジウムを好適に用いることができるが、市販の担体付パラジウムを用いてもよい。

担体とともに回収したパラジウムとしては、例えば、特公昭60-33379号公報に記載の方法により $\alpha$ -ナフタル酸ジエステルの酸化カップリングさせた後の反応液に、シリカ、活性炭、あるいはアルミナなどの担体を存在させた状態で、反応液を水素で加圧して反応液中のパラジウムを還元し、上記担体とともに回収したパラジウム；あるいは、本発明の方法により $\alpha$ -ナフタル酸ジエステルの酸化カップリング反応させた後の反応液を水素で加圧して反応液中のパラジウムを還元し、

溶媒の酢酸の量は、パラジウム1ミリモル当たり5～50mlで充分である。

上述の処理における酸の使用量は、パラジウム1モル当たり2～200モルである。

上述の酸処理の後、塩基性二座配位子をパラジウム塩の酸溶液に塩基性二座配位子を添加し、パラジウムキレート塩を調製する。このとき、必要ならば酸溶液を水で希釈してもよい。

上記の塩基性二座配位子としては、1, 10-フェナントロリン及び2, 2'-ビピリジンを挙げることができるが、熱安定性の点から1, 10-フェナントロリンを用いることが好ましい。塩基性二座配位子の使用量は、パラジウム1モル当たり0.5～1.2モル、好ましくは0.8～1.0モルである。

上述のパラジウムの酸溶液に、担体が共存する状態にて、上述の塩基性二座配位子を加え、室温～130℃で0.1～10時間攪拌または回流、あるいは単に加熱することにより、パラジウムと塩基性二座配位子とからなるキレート塩を生成さ

せる。次いで、該パラジウムキレート塩を上記担体とともに、溶媒から分離、回収する。溶媒からの分離、回収は、パラジウムキレート塩および担体を選別して行なってもよく、溶媒を蒸発乾固して行なってもよい。

上記のパラジウムキレート塩を含む触媒としては、該パラジウムキレート塩と銅塩とからなる触媒を使用することが好ましい。上記銅塩としては、辛酸銅、酢酸銅、プロピオン酸銅などの有機酸の銅塩；硫酸銅、亜硫酸銅などの無機酸の銅塩；及び、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトンなどβ-ジケトン類の銅キレート塩などを挙げることができるが、酢酸銅を好適に用いることができる。銅塩の使用量は、パラジウム1モル当たり、0.01～10モル、好ましくは0.02～5モル、特に好ましくは0.02～2モルである。

上記の $\alpha$ -フタル酸ジエステルは、 $\alpha$ -フタル酸またはその無水物、あるいはそのハロゲン化合物と末端に水酸基を有する化合物（例えば、低級脂

どのケトン化合物を反応溶媒として使用してもよい。

上記の分子状酸素を含む気体としては、純酸素をそのまま使用してもよく、爆発などの危険を防止するために、窒素、炭酸ガス、ネオン、アルゴンなどの不活性気体で希釈された酸素含有気体、あるいは空気を使用してもよい。

上述の酸化カップリング反応における反応温度は、50～300℃、好ましくは100～250℃、特に好ましくは165～230℃である。

上述の酸化カップリング反応は、常圧～300気圧、好ましくは常圧～50気圧、特に好ましくは常圧～5気圧で行なう。

以上の方法により $\alpha$ -フタル酸エステルの酸化カップリング反応は効率よく進行し、目的のビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルを得ることができる。

上記の触媒成分のパラジウムは、上述の酸化カップリング反応終了後、その反応液中から還元し、該パラジウムを担体とともに回収することが

助族アルコール、芳香族アルコールなど）とを反応させて得られたジエステル化合物であり、その例としては、例えば、 $\alpha$ -フタル酸ジメチル、 $\alpha$ -フタル酸ジエチル、 $\alpha$ -フタル酸ジプロピル、 $\alpha$ -フタル酸ジブチル、 $\alpha$ -フタル酸ジペンチルなどの炭素数1～5の $\alpha$ -フタル酸ジ低級アルキルエステルを好適に挙げることができる。本発明は、 $\alpha$ -フタル酸ジメチルを用いた場合に、特に有利に適用することができる。

本発明の方法において、 $\alpha$ -フタル酸ジエステルの酸化カップリング反応は、上述の触媒および担体の共存下に、公知の方法に従い、無溶媒で、分子状酸素を含む気体を反応槽下部から反応液にバブリングしながら、 $\alpha$ -フタル酸ジエステルを加熱して、行なうことができる。

上記の酸化カップリング反応において溶媒は特に必要としないが、所望により例えば、エチレングリコールジアセテート、アジピン酸メチルなどの有機酸エステル、 $\alpha$ -ブチルメチルケトン、エチルメチルケトン、イソプロピルエチルケトンな

好ましい。

触媒成分のパラジウムは、上述の酸化カップリング反応終了後の反応液中から従来公知の方法、例えば、反応液を水素で加圧することにより還元される。本発明の方法では、このとき、還元されたパラジウムを担体とともに回収するので、反応液から分離することが容易になり、回収操作に伴う損失を低減できるので好都合である。

本発明の方法では、上述のようにして担体とともに回収されたパラジウムを、上述の方法に従って酸処理したのち、塩基性二座配位子と反応させてパラジウムキレート塩を再生する。該パラジウムキレート塩を用い、前述の方法と同様にして $\alpha$ -フタル酸ジエステルの酸化カップリング反応に用いることにより、再びビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルを製造する。

以上の方法により $\alpha$ -フタル酸エステルの酸化カップリング反応に使用した触媒成分のパラジウムを、酸化カップリング反応、回収、再生、再酸化カップリング反応というサイクルで有効に循環

使用することができ、目的のビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルを効率よく得ることができる。

上述の酸化カップリング反応により製造されたビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルは、反応液中から触媒成分を回収したのち、従来公知の方法、例えばメタノール晶析により反応液から分離された後、高温・高圧法または酸またはアルカリを添加する方法により加水分解し、ビフェニルテトラカルボン酸とすることができ、さらに高温に加熱することによって無水化して、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を製造することができる。ビフェニルテトラカルボン酸二無水物は、芳香族ポリイミド製造の際の原料モノマーのひとつとして重要な化合物である。

#### 【発明の効果】

本発明の方法により、反応系に担体が共存している状態にて、パラジウムキレート塩を含む触媒を使用して、*o*-フタル酸ジエステルの酸化カップリング反応を行ない、収量および収率を低下さ

して、担体およびパラジウムキレート塩の混合物を0.978gを得た。

次に、攪拌機、冷却器、温度計及びガス導入管を取り付けた300ml四ツ口フラスコに、上記担体およびパラジウムキレート塩の混合物を取り、*o*-フタル酸ジメチル（以下、DMPと略記する）100ml（119g）、酢酸銅一水塩0.024g（0.12ミリモル）を加えた。これを常圧で、空気を300ml/分で反応液中にバブリングし、500rpmで攪拌しながら、220℃に加熱して8時間、酸化カップリング反応を行なった。

8時間後の反応生成物の組成をガスクロマトグラフィーで調べた。DMPの二量化転化率及び二量化物の組成を第1表に示す。

#### 【比較例1】

日本エンゲルハルド調製5%-パラジウム/シリカ0.851gを濃硝酸で処理することなく、1,10-フェナントロリン一水塩0.079g及び酢酸銅一水塩0.024gとともにDMP

せることなくビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルを得ることができる。さらに、反応系に担体を共存させることにより、上記の酸化カップリング反応を行なった後の反応液中から触媒成分のパラジウムを、効率よく分離、回収し、触媒として再生することができる。

本発明の方法により再生したパラジウム触媒は、上記酸化カップリング反応において、反応、回収、再生、再反応というサイクルで循環して使用することができるので、本発明のビフェニルテトラカルボン酸テトラエステルの製造方法は工業的に極めて有利な方法である。

次に本発明の実施例を示す。

#### 【実施例1】

日本エンゲルハルド調製5%-パラジウム/シリカ0.851gに濃硝酸1.5mlを加え、パラジウムを溶解した後、水10mlを加えて希釈した。これに1,10-フェナントロリン一水塩0.079g（0.4ミリモル）を加えて80℃で30分間攪拌した。沈殿した固体を濾過、乾燥

100ml（119g）に加えて、実施例1と同一の条件で酸化カップリング反応を行なった。二量化物の生成は痕跡量であった。

#### 【実施例2】

日本エンゲルハルド調製5%-パラジウム/活性炭0.851gを実施例1と同様に処理して担体およびパラジウムキレート塩の混合物0.985gを得た。

上記の担体およびパラジウムキレート塩の混合物を用いた外は、実施例1と同様にしてDMPの酸化カップリング反応を行なった。DMPの二量化転化率及び二量化物の組成を第1表に示す。

#### 【実施例3】

日本エンゲルハルド調製5%-パラジウム/アルミナ0.851gを実施例1と同様に処理して担体およびパラジウムキレート塩の混合物0.985gを得た。

上記の担体およびパラジウムキレート塩の混合物を用いた外は、実施例1と同様にしてDMPの酸化カップリング反応を行なった。DMPの二量

化転化率及び二量化合物の組成を第1表に示す。

〔実施例4〕

酢酸 25 ml に、日本エンゲルハルド銅製 5% - パラジウム/シリカ 0.851 g、亜硝酸ブチル 0.42 g を加え、90℃で1時間加熱し、赤色の溶液を得た。この溶液に1,10-フェナントロリン-水塩 0.079 g を加えて120℃で10分間還流した後放冷、濾過して、担体およびパラジウムキレート塩の混合物 0.964 g を得た。

上記の担体およびパラジウムキレート塩の混合物を用いた外は、実施例1と同様にしてDMFの酸化カップリング反応を行なった。DMFの二量化転化率及び二量化合物の組成を第1表に示す。

〔実施例5〕

日本エンゲルハルド銅製 5% - パラジウム/シリカ 0.851 g に濃硝酸 1.5 ml を加え、パラジウムを溶解した後、水 10 ml を加えて希釈した。これに2,2'-ビピリジン 0.062 g (0.4ミリモル) を加えて80℃で30分間攪

拌、銅 0.20ミリモル含有) に濃硝酸を 1 ml 加えてパラジウムおよび銅を溶解させたのち、水 10 ml を加えて希釈した。この溶液に1,10-フェナントロリン-水塩 0.153 g を加えて80℃で30分間加熱した。担体上にパラジウムのキレート塩が析出した固体を濾過し、0.5規定硝酸 10 ml で洗浄、乾燥して、担体およびパラジウムキレート塩の混合物 0.667 g を分離回収した。

上記担体およびパラジウムキレート塩の混合物 0.35 g を用いた外は、実施例1と同様にしてDMFの酸化カップリング反応を行なった。DMFの二量化転化率及び二量化合物の組成を第1表に示す。

〔実施例7〕

実施例1と同様にしてパラジウムキレート塩と銅塩とを用いてDMFの酸化カップリング反応を行ない、その反応液の全量を、水素圧が15気圧になるように加圧して、220℃に昇温し、3時間還元したのち濾過し、0.860 g の固体を得

た。沈澱した固体を濾過、乾燥して、担体およびパラジウムキレート塩の混合物 0.905 g を得た。

上記担体およびパラジウムキレート塩の混合物を用い、反応温度を200℃とした外は、実施例1と同様にしてDMFの酸化カップリング反応を行なった。DMFの二量化転化率及び二量化合物の組成を第1表に示す。

〔実施例6〕

酢酸パラジウム、1,10-フェナントロリン-水塩、および酢酸銅-水塩からなる触媒を用いて、DMFの二量化を行なった反応液(パラジウム 320 ppm、銅 48 ppm 含有) 300 g をとり、これにシリカ粉末(200メッシュ) 0.4 g を加えたのち、全量を、水素圧が15気圧になるように加圧して、220℃に昇温し、3時間還元したのち濾過し、0.508 g の固体を得た。この固体は、原子吸光分析によれば、パラジウム 93 mg、銅 14 mg を含有していた。この固体 0.35 g (パラジウム 0.77ミリモ

ル、銅 0.20ミリモル含有) に濃硝酸を 3 ml 加えてパラジウムおよび銅を溶解させたのち、水 20 ml を加えて希釈した。この溶液に1,10-フェナントロリン-水塩 0.079 g を加えて80℃で30分間加熱した。担体上にパラジウムキレート塩が析出した固体を濾過し、0.5規定硝酸 20 ml で洗浄、乾燥して、担体およびパラジウムキレート塩の混合物 0.974 g を分離回収した。なお、上記反応液からパラジウムとともに析出した銅は、上記洗浄操作により、溶解され濾液側に移った。

上記担体およびパラジウムキレート塩の混合物 0.974 g を用いた外は実施例1と同様にして、DMFの酸化カップリング反応を行なった。DMFの二量化転化率及び二量化合物の組成を第1表に示す。

〔実施例8〕

実施例2と同様にしてDMFの酸化カップリング反応を行ない、その反応液を実施例7と同様に還元処理して、0.857 g の固体を得た。この固体を実施例7と同様に処理して、担体およびパ

ラジウムキレート塩の混合物 0.970 g を分離回収した。

上記担体およびパラジウムキレート塩の混合物 0.970 g を用いた外は実施例 1 と同様にして、DM P の酸化カップリング反応を行なった。DM P の二量化転化率及び二量化物の組成を第 1 表に示す。

【実施例 9】

実施例 3 と同様にして DM P の酸化カップリング反応を行ない、その反応液を実施例 7 と同様に還元処理して、0.858 g の固体を得た。この固体を実施例 7 と同様に処理して、担体およびパラジウムキレート塩の混合物 0.972 g を分離回収した。

上記担体およびパラジウムキレート塩の混合物 0.972 g を用いた外は実施例 1 と同様にして、DM P の酸化カップリング反応を行なった。DM P の二量化転化率及び二量化物の組成を第 1 表に示す。

第 1 表

	二量化 転化率 (%)	二量化物の収量・収率				その他の			
		s-ダイマー 収量 (g)	s-ダイマー 収率 (%)	a-ダイマー 収量 (g)	a-ダイマー 収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)
実施例 1	15.84	13.78	11.58	1.25	1.05	3.82	3.21		
比較例 1	trace								
実施例 2	13.07	12.19	10.24	1.11	0.93	2.26	1.90		
3	13.02	12.54	10.54	1.08	0.91	1.87	1.57		
4	13.07	12.19	10.24	1.11	0.93	2.28	1.90		
5	8.90	6.60	5.55	1.32	1.11	2.67	2.24		
実施例 6	14.63	13.20	11.09	1.15	0.97	3.06	2.57		
7	13.01	12.14	10.20	1.06	0.89	2.28	1.92		
8	12.94	12.04	10.12	1.12	0.94	2.24	1.88		
9	12.95	12.44	10.45	1.07	0.90	1.90	1.60		

$$\text{二量化係加率} = (\text{DM P 消費量}) / (\text{DM P 使用量}) \times 100$$

s-ダイマー：3, 3', 4, 4'-ビフェニル  
テトラカルボン酸テトラメチル  
a-ダイマー：2, 3, 3', 4'-ビフェニル  
テトラカルボン酸テトラメチル

特許出願人 宇部興産株式会社  
代理人 弁理士 柳川 泰男